



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 11 044 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 11 044.3
㉔ Anmeldetag: 5. 4. 90
㉕ Offenlegungstag: 10. 10. 91

57

㉖ Int. Cl. 5:
C 07 F 7/18
C 07 F 9/50
C 07 F 9/32
C 08 F 30/08
C 08 G 85/00
C 08 G 18/83

DE 40 11 044 A 1

90/23645-15C

㉗ Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 8000 München, DE

㉘ Vertreter:

Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 8000 München; Gudel,
D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000
München

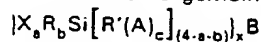
㉙ Erfinder:

Wolter, Herbert, Dipl.-Chem. Dr., 6975 Gerchsheim,
DE; Rose, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 8710 Kitzingen, DE;
Egger, Christian, 8706 Höchberg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉚ Silane, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Polymerisaten und
Polykondensaten

㉛ Silane der allgemeinen Formel (I):



in der die Reste folgende Bedeutung haben:

X: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcar-
bonyl, Alkoxy-carbonyl oder -NR''';

R: Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

R': Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen;

R'': Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

A: O, S, PR'', POR'' oder NHC(O)O;

B: geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich
von einer Verbindung mit mindestens zwei C=C-Doppelbin-
dungen und 5 bis 50 Kohlenstoffatomen ableitet;

a: 1, 2 oder 3;

b: 0, 1 oder 2;

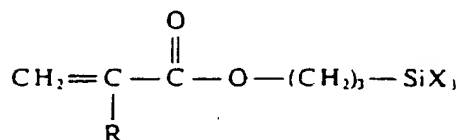
c: 0 oder 1;

x: ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbin-
dungen in der Verbindung B minus 1 entspricht,
eignen sich zur Herstellung von Homo- oder Copolymerisa-
ten und Homo- und Copolykondensaten nach dem Sol-Gel-
Verfahren bzw. durch photochemische oder thermische
Polymerisation.

DE 40 11 044 A 1

Beschreibung

Handelsübliche Silane mit reaktiven Doppelbindungen stellen im allgemeinen monofunktionelle Verbindungen mit einer C=C-Doppelbindung dar, z. B. (Meth)acryloxysilane des folgenden Typs:

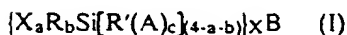


wobei R Wasserstoff oder Methyl bedeutet und X z. B. Halogen oder Alkoxy ist.

Silane dieses Typs stellen in der Regel niedermolekulare und somit vor der Si-X-Hydrolyse und Kondensation relativ flüchtige Verbindungen dar, die aufgrund der vorhandenen Acrylgruppe toxikologisch bedenklich sind. Bei der Weiterverarbeitung durch Polymerisation oder modifizierende Funktionalisierung haben diese Silane außerdem den Nachteil, daß aufgrund der Anwesenheit nur einer aktiven C=C-Doppelbindung lediglich Kettenpolymere erhältlich sind und bei vorheriger Funktionalisierung diese für die organische Polymerisation notwendige C=C-Doppelbindung meist verloren geht. Ferner befindet sich zwischen der Doppelbindung und dem zur Bildung eines anorganischen Netzwerks befähigten Silicium in der Regel nur eine kurze Kette, so daß die mechanischen Eigenschaften (Flexibilität etc) über die organischen Gruppen nur in engen Grenzen variierbar sind.

Aufgabe der Erfindung war es daher, neue organische modifizierte Silane bereitzustellen, bei denen der Abstand zwischen Silicium und der reaktiven Doppelbindung beliebig einstellbar ist und die mehrere reaktive Doppelbindungen mit der Möglichkeit einer dreidimensionalen Vernetzung sowie andere funktionelle Gruppen enthalten können, welche eine gezielte Anpassung an das gewünschte Anwendungsgebiet gestatten.

Gegenstand der Erfindung sind Silane der allgemeinen Formel (I):



in der die Reste folgende Bedeutung haben:

X: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder $-\text{NR}''_2$;

R: Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

R': Alkyl, Aryl oder Alkylarylen;

R'': Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

A: O, S, PR'', POR'' oder NHC(O)O ;

B: geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung mit mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoffatomen ableitet;

a: 1, 2 oder 3;

b: 0, 1 oder 2;

c: 0 oder 1;

x: ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B minus 1 entspricht.

Definitionen

Die Alkylreste sind z. B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkylreste mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl und Octadecyl.

Die Alkenylreste sind z. B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkenylreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Vinyl, Allyl und 2-Butenyl.

Bevorzugte Arylreste sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkyl-, Arylen- und Alkylarylenreste leiten sich vorzugsweise von den oben genannten Alkyl- und Arylresten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, sek- und tert-Butoxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Acetyloxy, Propionyloxy, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl und Toly.

Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, z. B. Halogen, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Trialkylammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano, Nitro, Epoxy, SO_3H oder PO_4H_2 .

Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom bevorzugt.

Der Rest B leitet sich ab von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung mit mindestens zwei C=C-Doppelbindungen, z. B. Vinyl-, Allyl-, Acryl- und/oder Methacrylgruppen, und 5 bis 50, vorzugsweise 6 bis 30 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise leitet sich B ab von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung mit zwei oder mehreren Acrylat- oder Methacrylatgruppen (derartige Verbindungen werden im folgenden als

(Meth)acrylate bezeichnet).

Falls die Verbindung B substituiert ist, können die Substituenten unter den oben genannten Substituenten ausgewählt ein.

Zur Herstellung von Mono(meth)acryloxysilanen werden Verbindungen B mit zwei C=C-Doppelbindungen, zur Herstellung von Multi(meth)acryloxysilanen solche mit mindestens drei C=C-Doppelbindungen eingesetzt. Spezielle Beispiele für derartige Verbindungen sind die folgenden (Meth)acrylate:

10

15

20

25

30

35

40

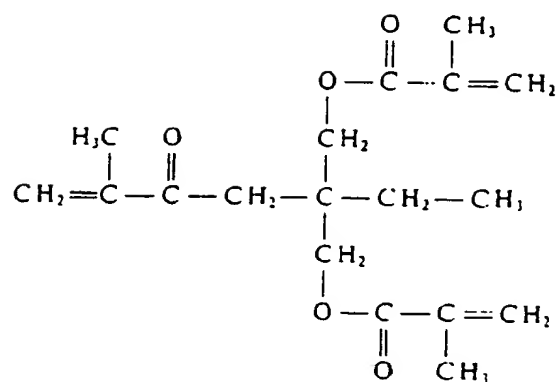
45

50

55

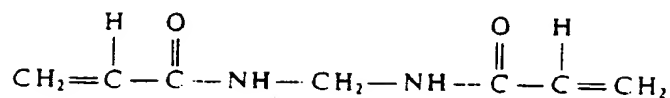
60

65

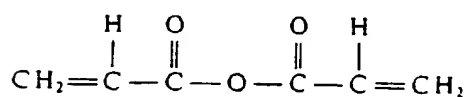


5

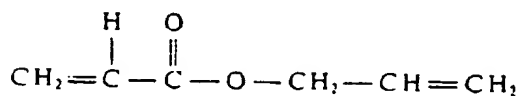
10



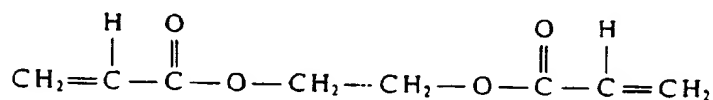
15



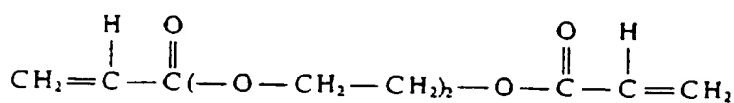
20



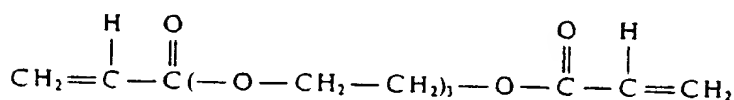
25



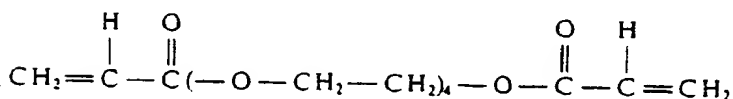
30



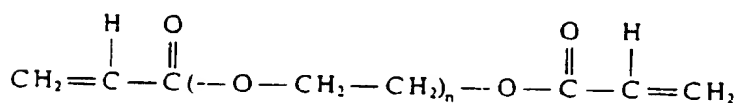
35



40

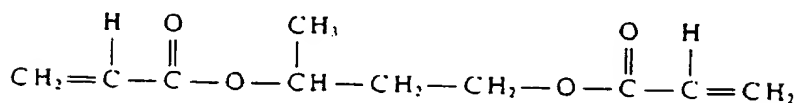


45

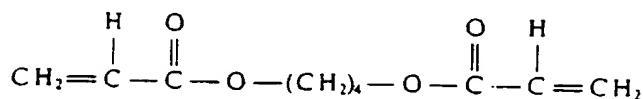


n = 9

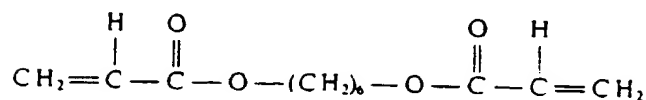
50



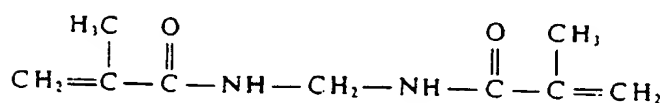
55

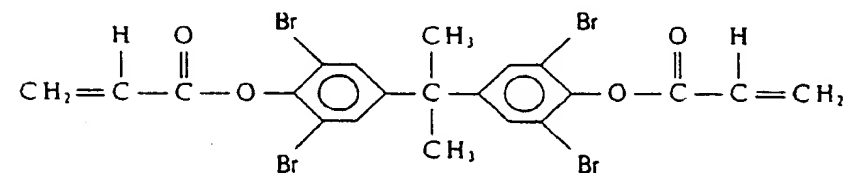
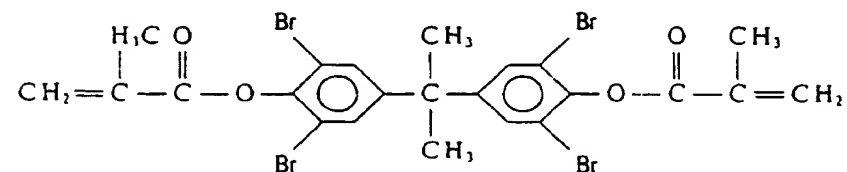
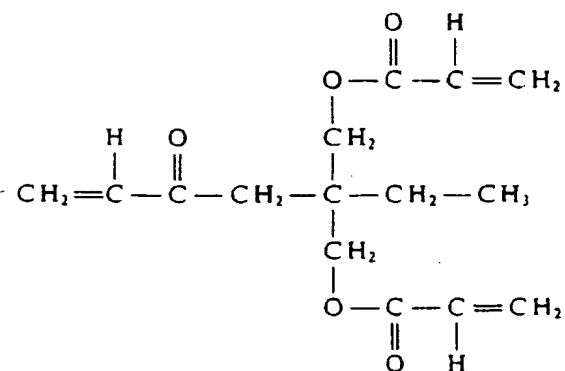
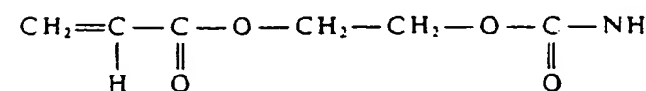
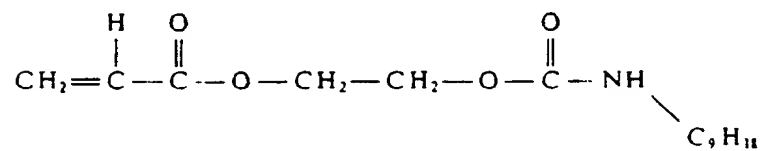
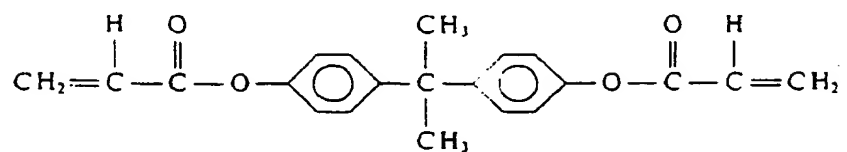
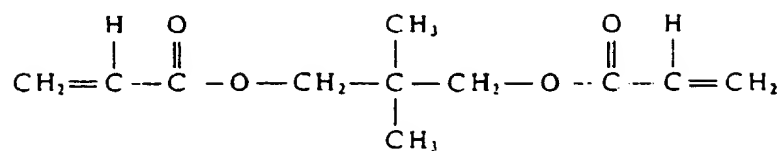
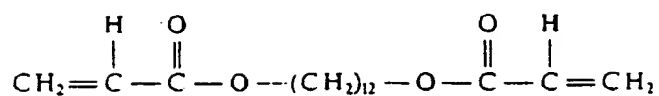


60

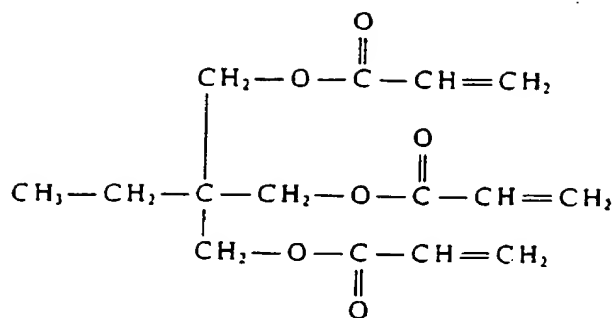


65

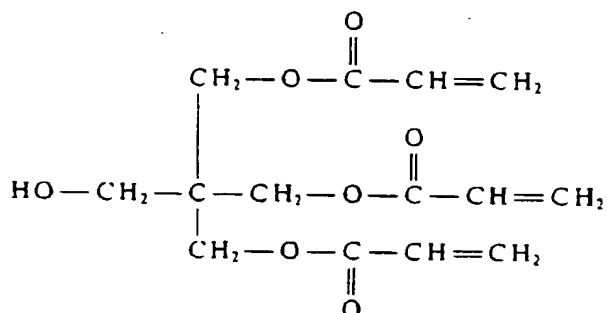




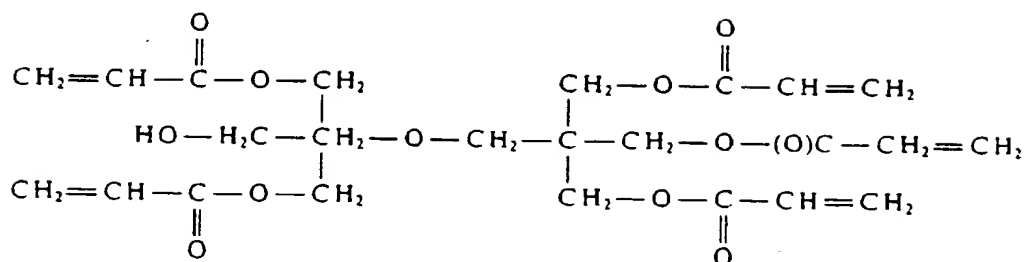
Bevorzugte Acrylate sind z. B. die folgenden:



Trimethylolpropantriacrylat

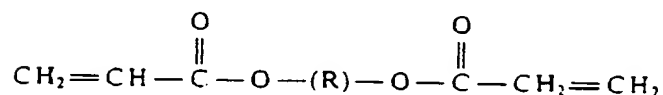


Pentaerythrittriacrylat



Dipentaerythritpentacrylat

und solche der Formel



in der R eine organische Gruppe ist, wie sie z. B. bei den oben genannten speziellen Verbindungen dargestellt ist. Die Silane der vorliegenden Erfindung können z. B. dadurch hergestellt werden, daß man

a) ein Silan der allgemeinen Formel (II):

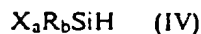


in der X, R, R', a und b die vorstehend genannte Bedeutung haben, (a + b) = 3 und Y die Gruppe SH, PR''H oder POR''H bedeutet, einer Additionsreaktion mit einer Verbindung B mit mindestens zwei C=C-Doppelbindungen unterwirft;

oder
b) ein Silan der allgemeinen Formel (III):



in der X, R, R', a und b die vorstehend genannte Bedeutung haben und $(a + b) = 3$, einer Kondensationsreaktion mit einer hydroxylsubstituierten Verbindung B mit mindestens zwei C=C-Doppelbindungen unterwirft; oder c) ein Silan der allgemeinen Formel (IV):



in der X, R, R', a und b die vorstehend genannte Bedeutung haben und $(a + b) = 3$, einer Hydrosilylierungsreaktion mit einer Verbindung B mit mindestens zwei C=C-Doppelbindungen unterwirft.

Bei der Verfahrensvariante (a) erfolgt die Silanisierung über eine der C=C-Doppelbindungen des Restes B, wobei die Mercaptogruppe eines entsprechenden Silans im Sinne einer basischen katalysierten Michael-Reaktion unter Bildung einer Thioether-Einheit addiert wird:

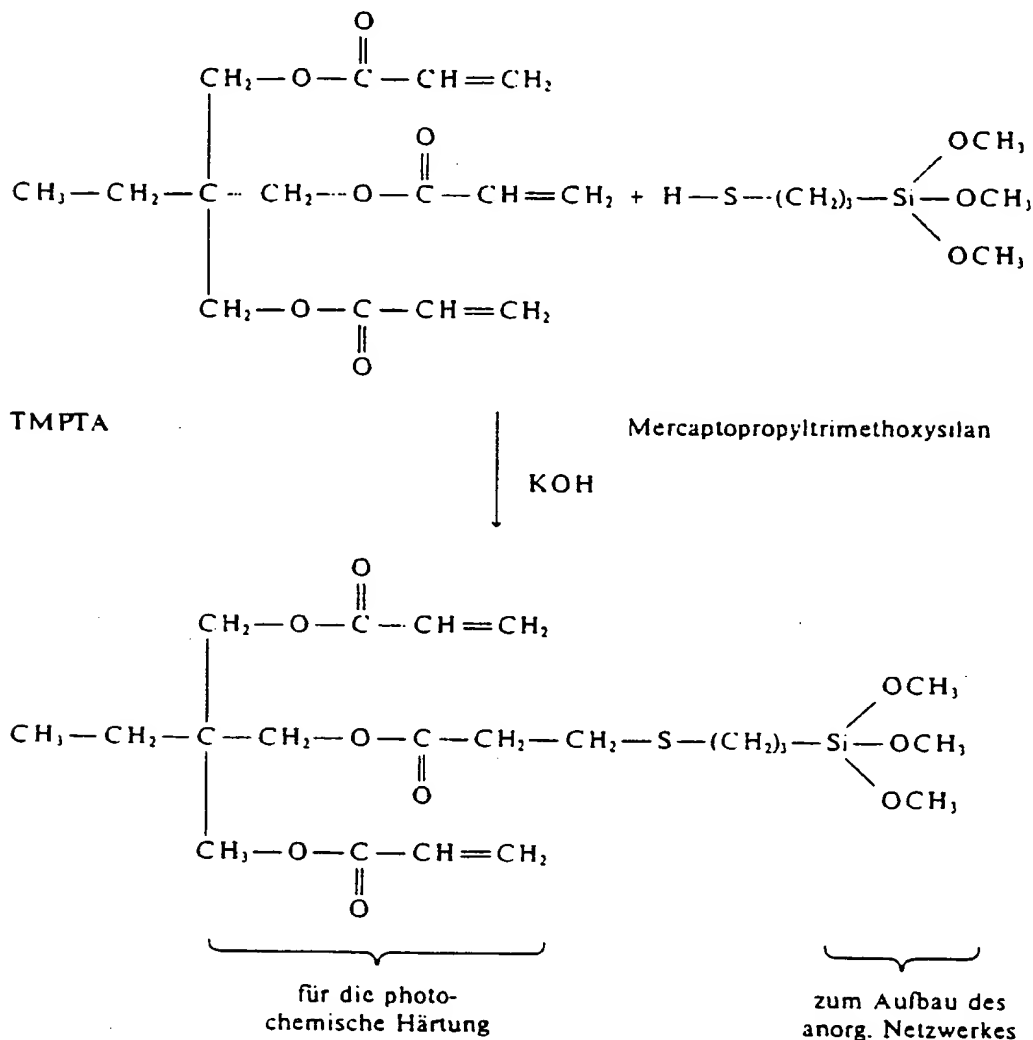
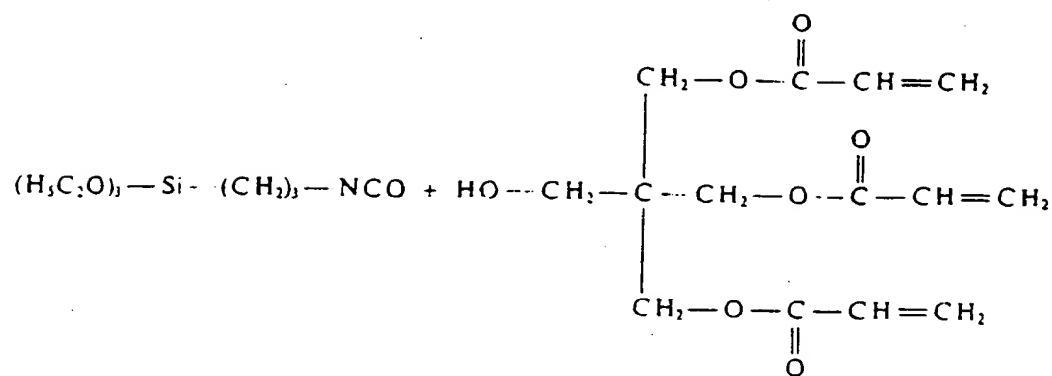


Bild 1. Reaktionsprinzip der Thioladdition

Die Phosphinaddition erfolgt in analoger Weise.

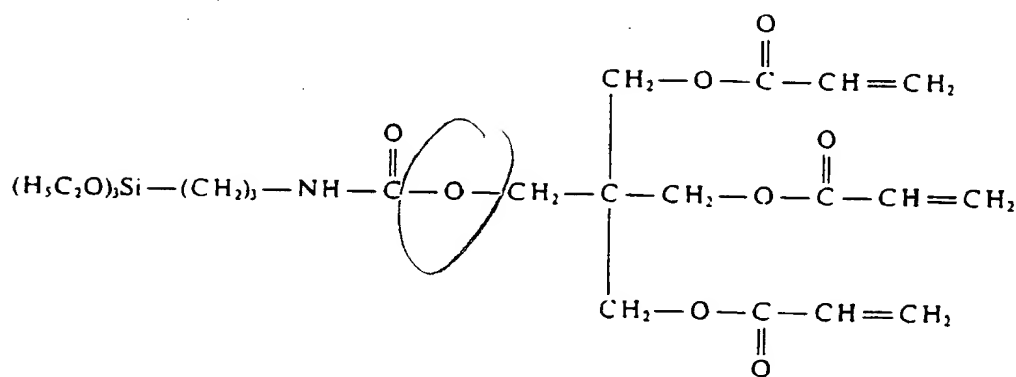
Bei der Verfahrensvariante (b) entsteht durch Silanisierung der hydroxyl-substituierten Ausgangsverbindung B mit einem Isocyanatosilan eine Urethan-Struktur:



Isocyanatopropyltriethoxysilan

TMPTA

Katalysator

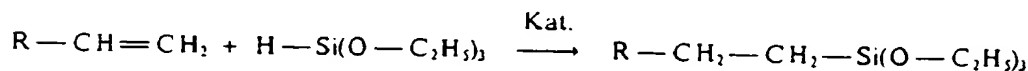


zum Aufbau des
anorg. Netzwerkes

für die photochemische Härtung

Bild 2. Reaktionsprinzip der Urethanbildung

Bei der Verfahrensvariante (c) erfolgt die Hydrosilylierung schematisch nach folgender Reaktionsgleichung:



(Verbindung B)

Bild 3. Reaktionsprinzip der Hydrosilylierung

Die in dem entstehenden Silan enthaltenen Alkoxygruppen stehen zum Aufbau eines anorganischen Netzwerkes (Si-O-Si-Einheiten) zur Verfügung, während die im Rest B enthaltenen Doppelbindungen unter Aufbau eines organischen Netzwerkes polymerisiert werden können.

Zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes werden die erfindungsgemäßen Silane gegebenenfalls unter Zusatz anderer cokondensierbarer Komponenten hydrolysiert und polykondensiert. Die Polykondensation erfolgt vorzugsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren, wie es z. B. in den DE-A1 27 58 414, 27 58 415, 30 11 761, 38 26 715 und 38 35 968 beschrieben ist.

Zum Aufbau des organischen Netzwerkes werden die erfindungsgemäßen Silane gegebenenfalls unter Zusatz anderer copolymerisierbarer Komponenten, z. B. der silanfreien Verbindungen B polymerisiert. Die Polymerisation kann z. B. thermisch oder photochemisch unter Einsatz von Methoden erfolgen, wie sie in den DE-A1 31 43 820, 38 26 715 und 38 35 968 beschrieben sind.

Der Verlauf der anorganischen Vernetzung kann z. B. mittels Karl-Fischer-Titration (Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse), der Ablauf der photochemischen Härtung IR-spektroskopisch untersucht werden (Intensität und Relation der C=C und C=O Banden).

Die erfindungsgemäßen Silane stellen hochreaktive Systeme dar, die z. B. bei UV-Bestrahlung innerhalb von Sekundenbruchteilen zu mechanisch stabilen Überzügen bzw. Formkörpern aushärten.

Sie sind über einfach Additionsreaktionen herstellbar und können durch geeignete Auswahl der Ausgangsverbindungen eine variierbare Anzahl reaktiver Gruppen unterschiedlicher Funktionalität aufweisen. Bei Anwesenheit von zwei oder mehr C=C-Doppelbindungen ist die Ausbildung eines dreidimensionalen organischen Netzwerkes möglich. Ferner ist die Einführung anderer funktioneller Gruppen an vorhandenen C=C-Doppelbindungen denkbar, wobei die übrigen Doppelbindungen für eine organische Polymerisation zur Verfügung stehen.

Über den Abstand zwischen Silicium und funktioneller organischer Gruppe, d. h. über die Kettenlänge, und über die Anwesenheit weiterer funktioneller Gruppen in dieser Kette können die mechanischen (z. B. Flexibilität) und physikalisch-chemischen Eigenschaften (Adsorption, Brechzahl, Haftung etc.) der Produkte beeinflusst werden.

Durch die Ausbildung eines anorganischen Netzwerkes können je nach Art und Anzahl der hydrolysierbaren Gruppen (z. B. Alkoxygruppen) silicon- oder glasartige Eigenschaften eingestellt werden.

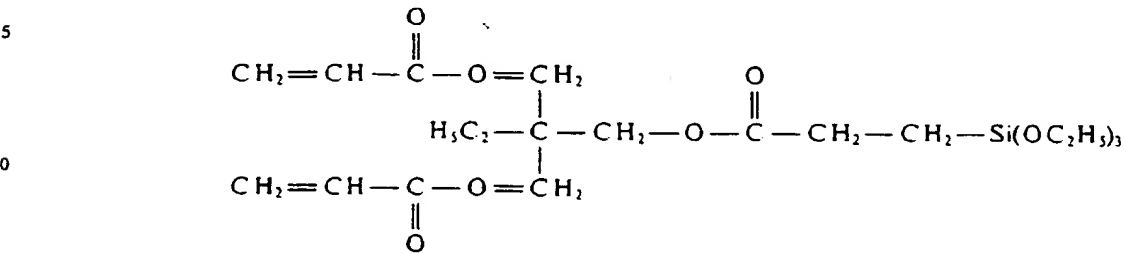
Die erfindungsgemäßen Silane besitzen ein relativ hohes Molekulargewicht und dementsprechend verminderte Flüchtigkeit gegenüber reinen Acrylat-Monomeren, so daß die toxische Gefährdung während der Verarbeitung und Applikation geringer ist. Bei der anorganischen und/oder organischen Vernetzung bilden sich Polysiloxane mit nochmals erniedrigter Flüchtigkeit, die damit das Toxizitätsproblem der Acrylatkomponenten völlig beheben.

Die Silane der vorliegenden Erfindung können entweder als solche verwendet werden oder in Zusammensetzungen, die zusätzlich an den Verwendungszweck angepaßte Additive enthalten, z. B. übliche Lackadditive, Lösungsmittel, Füllstoffe, Photoinitiatoren, thermische Initiatoren, Verlaufmittel und Pigmente.

Die Silane oder die silanhaltigen Zusammensetzungen eignen sich z. B. zur Verwendung als Beschichtungs-, Füllstoff- oder Bulkmaterialien, Klebstoffe und Spritzgießmassen. Aufgrund ihres relativ hohen Molekulargewichts erfahren sie bei der Aufhärtung nur eine geringe Schrumpfung. Beschichtungen und Formkörper aus den erfindungsgemäßen Silanen haben den Vorteil, daß sie photochemisch strukturierbar sind. Spezielle Anwendungsgebiete sind z. B. die Beschichtung von Substraten aus Metall, Kunststoff, Papier, Keramik etc. durch Tauchen, Gießen, Streichen, Spritzen, elektrostatisches Spritzen, Elektrotauchlackierung etc. und der Einsatz für optische, optoelektrische oder elektronische Komponenten.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

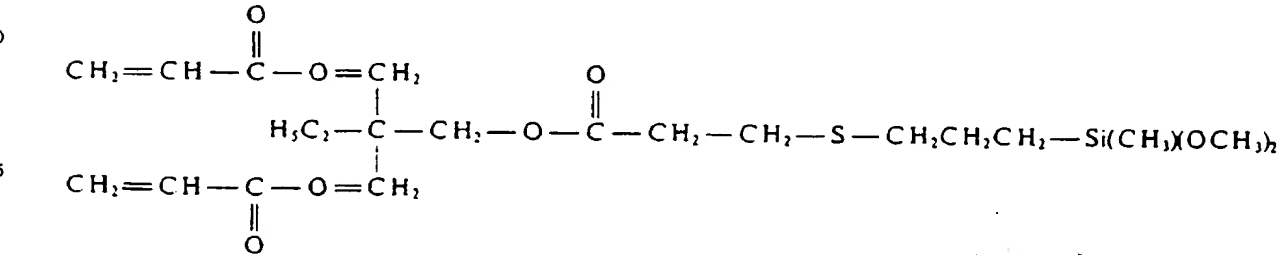
Beispiel 1
Herstellung der Verbindung



0,1 mol (29,5 g, 26,6 ml) Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) werden in 100 ml Lösungsmittel (z. B. Ethanol, Benzol, Cyclohexan, Diethylether, Methyl-tert-butylether) mit 0,1 mol (16,5 g, 18,8 ml) $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ versetzt. Zu dieser Lösung gibt man 0,3 mmol (930 mg) des Katalysators $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5})_4]$ und rührt unter Lichtausschluß bei 40°C. Nach Beendigung der Reaktion wird der Katalysator abgefrittet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt.

Ausbeute 43,5 g (94%), Sdp. 202°C (Zers.), $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_9\text{Si}$ (MG 460,60). Die Identifizierung erfolgt über IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR und Elementaranalysen.

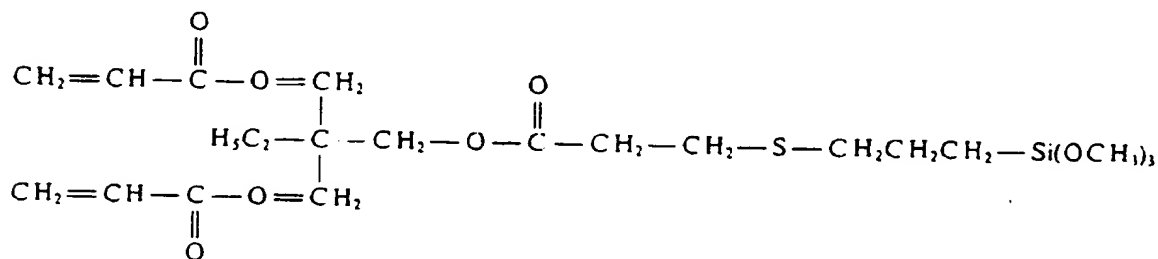
Beispiel 2
Herstellung der Verbindung



0,15 mol (44,45 g) TMPTA werden unter Kühlung in einem Wasserbad auf 20°C unter Stickstoffschutz vorgelegt und schnell mit 0,15 mol (27,05 g) $\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ sowie 0,0015 mol (0,0842 g) KOH in 6 g Ethanol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Minuten gerührt (Jod-Mercaptan-Test), dann in 200 ml Diethylether aufgenommen und mit 20 ml H_2O so oft ausgeschüttelt und gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagiert. Die Etherphase wird z. B. über Na_2SO_4 oder mit einem hydrophoben Filter getrocknet und im Wasserstrahlvakuum bei 35–40°C eingeengt. Anschließend trocknet man den Rückstand ca. 1 Stunde am Hochvakuum bei 35–40°C.

Beispiel 3

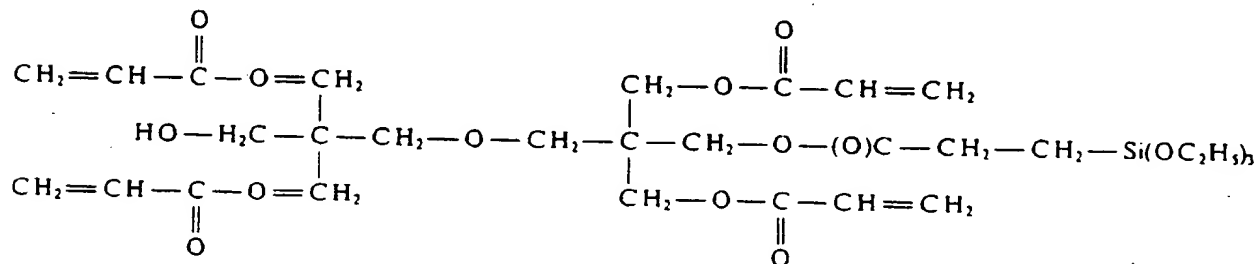
Herstellung der Verbindung



Die Herstellung erfolgt wie in Beispiel 2 unter Verwendung einer äquimolaren Menge $\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ anstelle von $\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$.

Beispiel 4

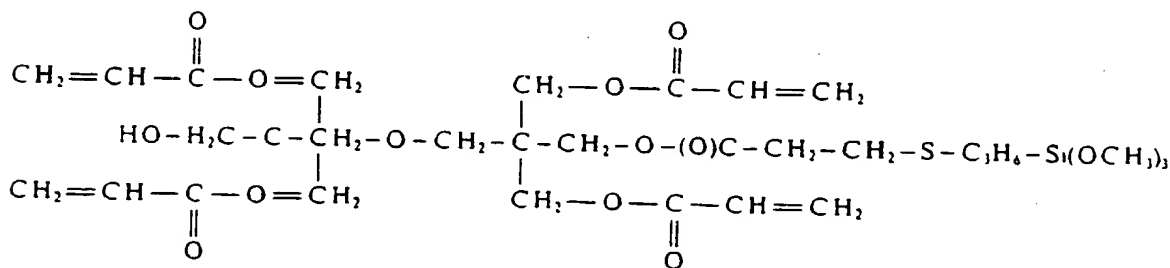
Herstellung der Verbindung



Die Herstellung erfolgt wie in Beispiel 1 unter Verwendung einer äquimolaren Menge Dipentaerythritpentacrylat anstelle von TMPTA.

Beispiel 5

Herstellung der Verbindung



Die Herstellung erfolgt wie in Beispiel 3 unter Verwendung einer äquimolaren Menge Dipentaerythritpentacrylat anstelle von TMPTA.

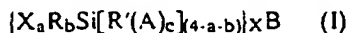
Beispiel 6

Herstellung von lösungsmittelfreien verarbeitbaren Harzen

Die Diethylether-Reaktionslösung der hergestellten Acryloxysilane wird mit 1,5 mol Wasser (eingesetzt als 0,1 n HCl) pro mol Silan hydrolysiert. Anschließend wäscht man die Etherlösung mit kleinen Portionen Wasser bis zum Neutralpunkt. Nach Trocknen über Na_2SO_4 oder Filtration mit einem hydrophoben Filter wird der Diethylether bei 35–40°C abgezogen und der verbleibende viskose Rückstand im Hochvakuum bei 35–40°C getrocknet.

Patentansprüche

1. Silane der allgemeinen Formel (I):



in der die Reste folgende Bedeutung haben:

X: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder $-\text{NR}''_2$;

R: Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

R': Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen;

R'': Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

A: O, S, PR'', POR'' oder $\text{NHC}(\text{O})\text{O}$;

B: geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung mit mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoffatomen ableitet:

a: 1, 2 oder 3;

b: 0, 1 oder 2;

c: 0 oder 1;

x: ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B minus 1 entspricht.

2. Silane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung B zwei C=C-Doppelbindungen enthält.

3. Silane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung B mindestens drei C=C-Doppelbindungen enthält.

4. Silane nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich B von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung mit zwei oder mehreren Acrylat- oder Methacrylatgruppen ableitet.

5. Silane nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich B von Trimethylolpropantriacylat, Pentaerythrittriacylat oder Dipentaerythritpentacylat ableitet.

6. Silane nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß x den Wert 1 oder 2 hat.

7. Verfahren zur Herstellung der Silane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
a) ein Silan der allgemeinen Formel (II):



in der X, R, R', a und b die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, $(a+b)=3$ und Y die Gruppe SH, PR''H oder POR''H bedeutet, einer Additionsreaktion mit einer Verbindung B mit mindestens zwei C=C-Doppelbindungen unterwirft; oder

b) ein Silan der allgemeinen Formel (III):



in der X, R, R', a und b die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und $(a+b)=3$,

einer Kondensationsreaktion mit einer hydroxylsubstituierten Verbindung B mit mindestens zwei C=C-Doppelbindungen unterwirft; oder

c) ein Silan der allgemeinen Formel (IV):



in der X, R, R', a und b die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und $(a+b)=3$,

einer Hydrosilylierungsreaktion mit einer Verbindung B mit mindestens zwei C=C-Doppelbindungen unterwirft.

8. Verwendung der Silane nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Homo- oder Copolymerisaten und Homo- oder Copolykondensaten.

9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation photochemisch oder thermisch unter Ausbildung eines organischen Netzwerkes erfolgt.

10. Verwendung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polykondensation nach dem Sol-Gel-Verfahren unter Ausbildung eines anorganischen Netzwerkes erfolgt.